Über Umlagerungen in der Indenreihe

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde genehmigt von der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms - Universität zu Berlin

von

Gabriella Singer

aus Hódmezövásárhely (Ungarn)

Tag der Promotion: 14. Oktober 1936

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Juni 1936

Berlin 1936

Druck: Buch- u. Kunstdruckerei Otto Lucke, Berlin C 25, Kaiserstr. 11/12

389

Referenten:

Professor Dr. H. Leuchs
Professor Dr. C. Mannich

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Dr. Ing. G. Wojack im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Simonis, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. Ing. G. Wojack verpflichtet, der mich bei Ausführung der Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge und Anweisungen aufs weitgehendste unterstützte.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Allgemeiner Teil 7

Spezieller Teil 12

Experimenteller Teil 31

Natrium-methyl-2-indandion-1,3 31

2-Methyl-2-phenacyl-indandion 31

2-Methyl-3-benzoyl-naphtochinon 32

Natrium-phenyl-2-indandion 33

2-Phenyl-2-phenacyl-indandion 34

2-Phenyl-3-benzoyl-naphtochinon 34

2-Phenyl-3-benzoyl-naphtohydrochinon 35

Acetylierung des 2 Phenyl-3-benzoyl-naphtohydrochinons 36

Reduzierende Acetylierung des 2-Phenyl-3-benzoyl-α-naphtochinons 37

2-Phenyl-3-benzyl-naphtochinon 38

2-Phenyl-2-(p-phenyl-phenacyl)-indandion 39

2-Phenyl-3-(p-phenyl-benzoyl)-α-naphtochinon 39

2-Phenyl-2-(α-naphtacyl)-indandion 40

2-Phenyl-3-(α-naphtoyl)-α-naphtochinon 41

Natrium-benzyl-2-indandion 41

2-Benzyl-2-phenacyl-indandion 42

2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinon 42

2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtohydrochinon 43

Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinon 44

2-Benzyl-3-benzyl-α-naphtochinon 44

Spaltung des 2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinons 45

Einwirkung von Brom auf 2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinon 46

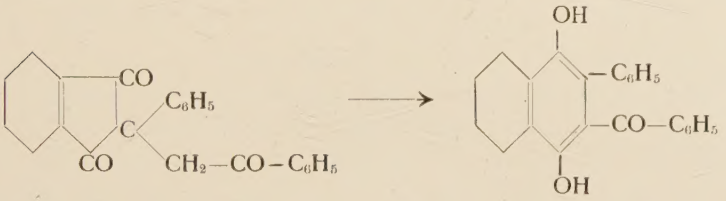
Benzoylierung des 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtohydrochinons 47

Seite

(2-Benzyl-indandionyl)-essigsäure-methylester 47
2-Benzyl-3-carbmethoxy-α-naphtochinon 48
α-(2-Methyl-indandionyl)-phenyl-essigsäuremethylester 49
Umlagerung von α-(2-Methyl-indandionyl)-phenylessigsäure-methylester 49
Natrium-indandion-2-carbonsäureäthylester 50
2-Carbäthoxy-2-phenacyl-indandion 50
Umlagerung von 2-Carbäthoxy-2-phenacyl-indandion 51
Reduzierende Acetylierung des vermutlichen 9,10-Dioxy-naphtacen-chinons 52
2,2'-Dibenzyl-isobindon 53

Allgemeiner Teil.

2-Phenyl-2-phenacyl-1,3-indandion erfährt bei Behandlung mit alkoholischen Laugen eine interessante Umlagerung, die H. Simonis und G. Wojack als eine Ringerweiterung zu einem Naphtalinderivat erkannten:



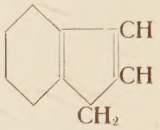
Zur selben Zeit beobachteten Radulescu und Gheorghiu[1]) die gleiche Umlagerung an anderen 2,2-disubstituierten Indandionen und stellten die Regel auf[2]), daß zur Isomerisation nur diejenigen Verbindungen neigen, bei denen mindestens einer der beiden Substituenten mittels einer sauren Methylengruppe mit dem Indandion verbunden ist; wobei Molargröße und Natur der Substituenten ebenfalls die Reaktion beeinflussen.

In der Tat erwies sich diese ausgesprochene Regel als berechtigt. Es war von Interesse die im hiesigen Laboratorium von Wojack vorgenommenen Untersuchungen auch auf substituierte Phenacyl-indandione auszudehnen, um die gefundene Regel zu erhärten und zu erweitern.

---

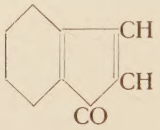
[1]) B. **60**, 186 (1927); C. (1927), I, 1459.
[2]) C. r. 755 (1934); C. (1934), I, 2926.

Als Stammsubstanz dieser zur Umlagerung befähigten Verbindungen liegt Inden[3]) zu Grunde:

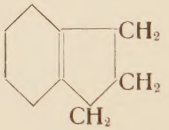


welches 1890 von Spilker und Krämer[4]) aus dem Steinkohlenteer isoliert wurde.

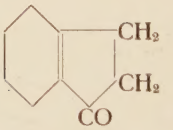
Von diesem leitet sich das Indon[5]) ab:



und weiterhin durch Hydrierung das Indan, auch Hydrinden[6]) genannt:

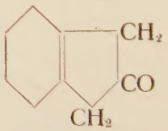


Vom Indan sind zwei isomere Mono-oxoverbindungen bekannt:



Indanon-(1)[7])

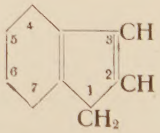
und



Indanon-(2)[8])

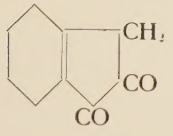
---

[3]) Bezifferung nach Beilstein (Bd. V. 515):

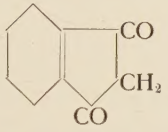


[4]) B. **23,** 3276 (1890).
[5]) Beilstein, Bd. VII. 383.
[6]) Beilstein, Bd. V. 486.
[7]) Beilstein, Bd. VII. 360; B. **20,** 1273 (1887); B. **22,** 2017 (1889).
[8]) B. **26,** *222* (1893).

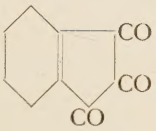
ferner zwei Dioxo[9])- und ein Trioxokörper[10]):



Indandion-(1,2)



Indandion-(1,3)



Indantrion-(1,2,3)

Baeyer und Perkin jun.[11]), die erstmalig Indenderivate darstellten, nannten den damals noch unbekannten Grundkohlenwasserstoff Indonaphten, da seine Formel an Indol und Naphtalin erinnerte. Als dann später das Gebiet der Indene wesentlich erweitert wurde, prägten Roser[12]) und Wislicenus[13]) die heute in dieser Körperklasse gebräuchlichen Namen.

Wesentliche Verdienste um die Erforschung der Indengruppe haben sich Baeyer[14]), Roser[15]), Wislicenus[16]), Zincke[17]), Gabriel[18]), Hausmann[19]), Nathanson[20]), Schad[21]), Miller[22]), Liebermann[23]), Kostanecki[24]), Deckert[25]) und andere Forscher erworben.

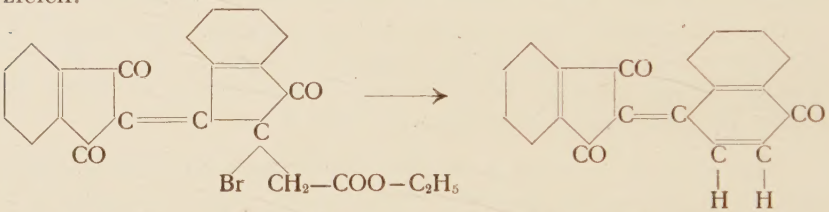
Die ersten Untersuchungen über Indene aus dem hiesigen Laboratorium stammen von C. Liebermann, der sich eingehend mit der Kondensation von Zimtsäurederivaten beschäftigte und durch die Untersuchung der Cochenille-Farbstoffe zur Vermutung gelangte, daß hier ein Indenderivat vorliegen könnte.

Von Interesse für diese Arbeit waren die Veröffentlichungen von Wislicenus und Nathanson, nach deren Vorschriften verschiedene der benötigten Ausgangsmaterialien dargestellt wurden.

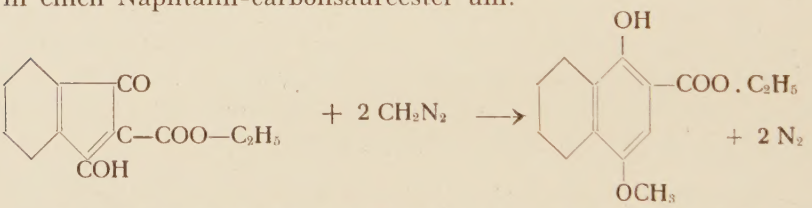
---

[9]) Beilstein, Bd. VII. 694; A. **246,** 347 (1888), A. **252,** 72 (1889).
[10]) auch „Ninhydrin" genannt, B. **30,** 387 (1897).
[11]) B. **17,** 122 (1884).
[12]) B. **20,** 1273 (1887); A. **247,** 129, und 157 (1888).
[13]) Habilitationsschrift, Würzburg, 1888.
[14]) siehe Fußnote [11]).
[15]) siehe Fußnote [12]).
[16]) A. **246,** 347 (1888); A. **252,** 72 (1889).
[17]) B. **20,** 1265 (1887); A. **267,** 319 (1892); A. **283,** 341 (1894).
[18]) und [19]) B. **22,** 2017 (1889).
[20]) B. **26,** 2576 (1893); B. **39,** 2203 (1906).
[21]) B. **26,** 216 (1893).
[22]) B. **22,** 1830 (1889); B. **23,** 1881 (1890).
[23]) B. **30,** 688, 1731 und 3137 (1897); B. **33,** 2433 (1900).
[24]) B. **30,** 2138 (1897).
[25]) Diss. Göttingen, 1912.

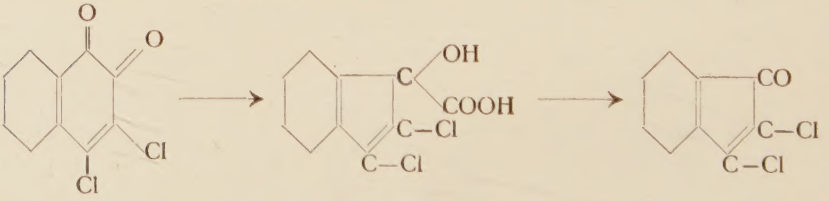
Die erwähnten Ringerweiterungen der Indandione führten zu Naphtalinderivaten und fanden unter dem Einfluß von Alkali, bzw. Alkoholat statt. Wie aus der Literatur ersichtlich, kann die Erweiterung jedoch auch mit Säuren vorgenommen werden. So hatten Radulescu und Gheorghiu[26]) bei ihren ersten Versuchen konz. Schwefelsäure verwendet. G. Wanag[27]) gelang es zufällig, bei der Verseifung des Brombindonyl-essigsäureäthylesters mit konz. Salzsäure in Eisessig statt der erwünschten Carbonsäure eine Ringerweiterung zu Indandionylen - α - naphtochinon zu erzielen:



Auf völlig andere Weise — mittels Diazomethans — wandelten A. Hantzsch und E. Czapp[28]) den Oxindon-carbonsäureester in einen Naphtalin-carbonsäureester um:



Entsprechend den Ringerweiterungen gewisser Indandione zu Naphtalinabkömmlingen erleiden — wie Zincke[29]) fand — manche o - Naphto - chinone, z. B. Dichlor- und Tetrachlor-β-naphtochinone unter dem Einfluß von Alkali Ringverengerung zu Indenderivaten:



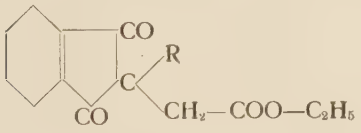
---

[26]) siehe Fußnote [1]) und [2]).
[27]) B. **69**, 192 (1936).
[28]) B. **63**, I. 566 (1930).
[29]) siehe Fußnote [17]).

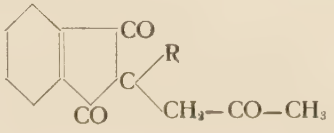
Es sollte nun in vorliegender Arbeit festgestellt werden, inwieweit die verschiedenen 2,2 - disubstituierten Indandione zur Umlagerung fähig sind.

Gheorghiu konnte bei der Bearbeitung nachstehender Verbindungen folgende Ergebnisse erzielen:

Der Äthylester der Alkyl - indandionyl - essigsäure (I) lagert sich leichter um, als der entsprechende Methylester. Es zeigte sich, daß bei Verbindungen I und II der Ersatz von R = CH_3 durch C_6H_5 die Reaktion günstiger beeinflußt:

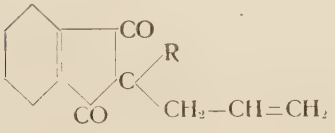


I

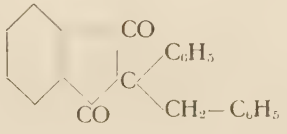


II

Dagegen gelang die Umlagerung bei Verbindung III nur für den Fall R = C_6H_5. Verbindung IV gibt keine Ringerweiterung mehr:



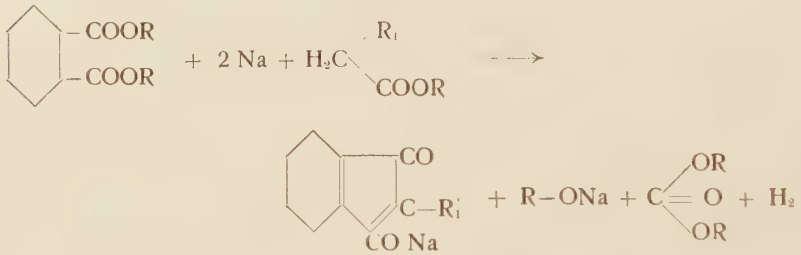
III



IV

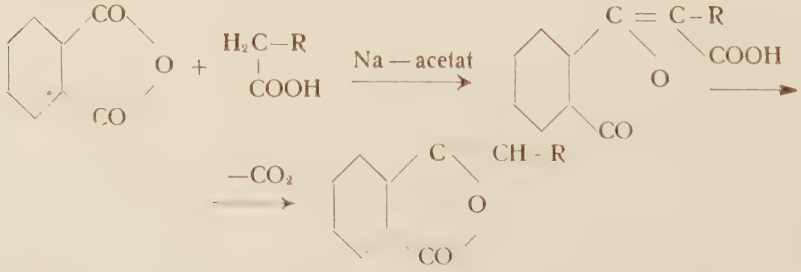
Spezieller Teil.

Zur Darstellung der 2,2-disubstituierten Indandione waren die 2-substituierten Indandionsalze nötig. Solche Verbindungen können nach Wislicenus[30]) aus Phtalsäureester und substituierten Essigsäureestern mit Hilfe von Natrium gewonnen werden:



Diese Methode versagt, wenn $R_1 =$ Aryl ist.

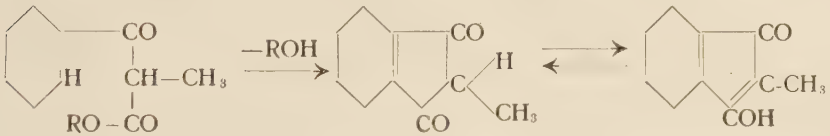
Auf andere Weise kann man nach der Methode von Nathanson[31]) zum Natrium-alkylindandion aus Phtalsäureanhydrid und substituierten Essigsäuren mittels entwässerten Natriumacetats gelangen:



[30]) siehe Fußnote [16]).
[31]) siehe Fußnote [20]).

Die Reaktion geht unter Wasseraustritt und Kohlensäureabspaltung vor sich und führt zu Phtalid-derivaten, die sich beim Behandeln mit Natriummethylat in die Natriumsalze der 2-Alkyl-(bzw. Aryl-)indandione umlagern:

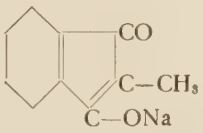
Eine dritte Darstellungsweise gibt Wojack[32]) an. Danach erhält man das Methyl-2-indandion-1,3 aus Benzoylmethylessigester durch Erwärmen mit 96-proz. Schwefelsäure:



Die Natriumverbindung läßt sich daraus mittels Natronlauge bzw. Natriumalkoholats erhalten.

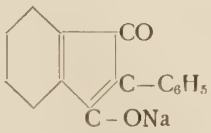
Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Natriumindandione dargestellt und einer Kondensation unterzogen:

Natrium-methyl-2-indandion-1,3[33]).



Zu dieser Verbindung gelangt man nach der Arbeitsweise von Wislicenus, nämlich durch Einwirkung von Phtalsäurediäthylester auf Propionsäureäthylester in Gegenwart von Natrium.

Natrium-phenyl-2-indandion-1,3[34])

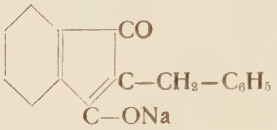


wird erhalten aus Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure über das Benzalphtalid durch Umlagerung.

---

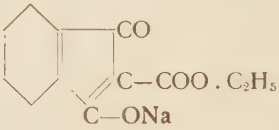
[32]) Diss. T. H. Berlin 1932, S. 8.
[33]) A. **252,** 81 (1889).
[34]) B. **26,** 2576 (1893); B. **39,** 2203 (1906).

Natrium-benzyl-2-indandion-1,3.



Diese Verbindung wurde in vorliegender Studie erstmalig nach der Vorschrift von Wislicenus dargestellt aus Phtalsäurediäthylester und Phenylpropionsäureäthylester mit Natrium als Kondensationsmittel.

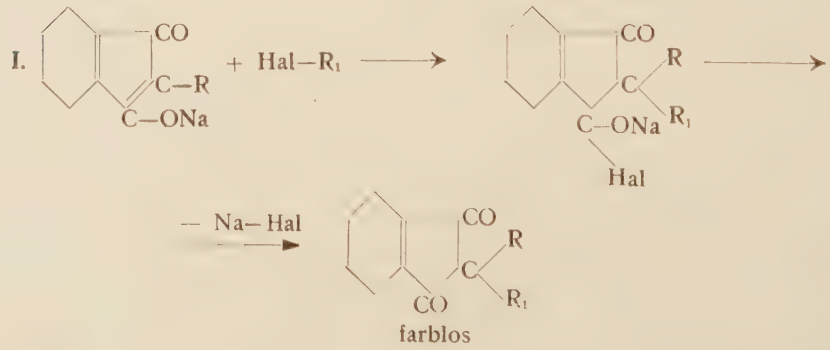
Natrium-indandion-2-carbonsäureäthylester[35])



entsteht in analoger Reaktionsweise, wie der vorige Körper, aus Phtalsäurediäthylester und Essigester in Anwesenheit von Natriumdraht.

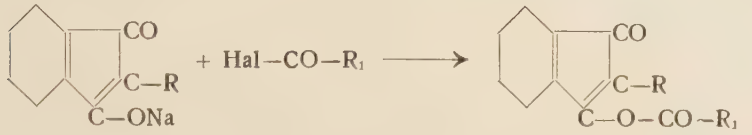
Die Natriumverbindungen der Alkyl- und Aryl-indandione sind rot, wogegen die der Indandion-carbonsäureester gelb sind. Hantzsch[36]) erklärt die Erscheinung durch verschiedenartige Komplexsalzbildung.

Bei Einwirkung von Halogenalkyl in alkoholischer Lösung auf Natrium-indandione wurden 2,2-disubstituierte Produkte erhalten, die farblos sind:



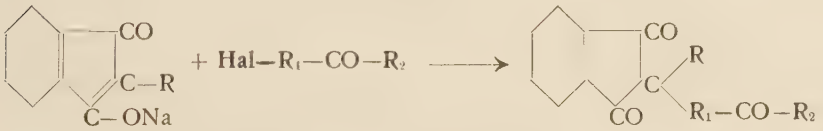
[35]) A. **246**, 349 (1888); B. **35**, 246 (1902).
[36]) C. (1912), II. 1646; C. (1930), I. 3051; A. **392**, 302 (1912).

dagegen können bei Umsetzung mit Säurehalogeniden farbige Körper entstehen:

II. 

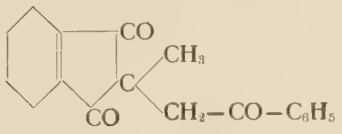
farbig

Die zu dieser Arbeit benötigten Indandione sind alle 2,2-Disubstitutionsprodukte; sie bilden farblose Stoffe, die analog Schema I, unter Verwendung ω-halogenierter Acetophenone — anstelle der Halogenalkyle — dargestellt wurden:

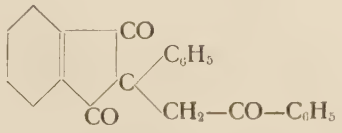


Durch entsprechende Variierung des Substituenten R im Natrium-indandion gelangt man zu nachstehenden neuen Verbindungen:

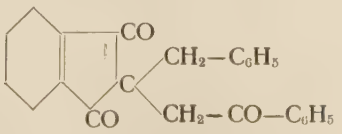
2-Methyl-2-phenacyl-indandion.



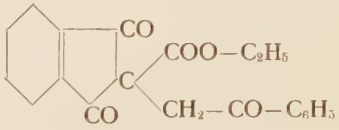
2-Phenyl-2-phenacyl-indandion.



2-Benzyl-2-phenacyl-indandion.

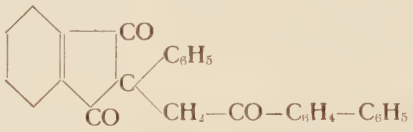


2-Carbäthoxy-2-phenacyl-indandion.

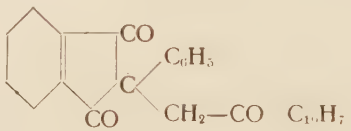


Sinngemäß erhält man bei Anwendung verschiedener ω-Halogen-acetophenone mit Natrium-2-phenyl-indandion Verbindungen folgender Konstitution:

2-Phenyl-2-(p-phenyl-phenacyl)-indandion.

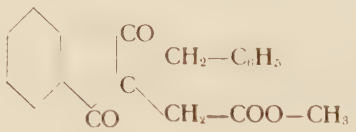


ω-(2-Phenyl-indandionyl)-aceto-α-naphton.

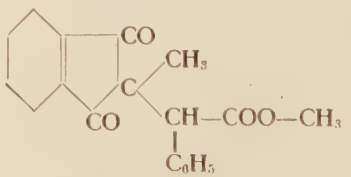


Die Umsetzungen treten auch ein, wenn an Stelle des Acetophenons ein halogenierter Fettsäureester zur Anwendung kommt. Es wurden so in analoger Weise dargestellt:

(2-Benzyl-indandionyl)-essigsäure-methylester.



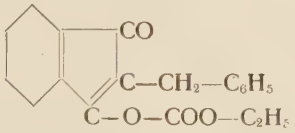
α-(2-Methyl-indandionyl)-phenyl-essigsäuremethylester.



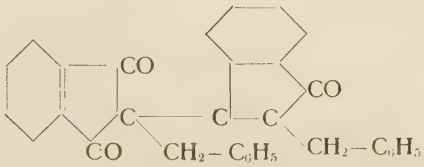
Während die bisher beschriebenen Verbindungen in glatter Reaktionsfolge entstanden, schlug die Kondensation mit Chlor-

ameisensäureäthylester einen anderen, unvorhergesehenen Weg ein. Es entstand nicht der erwartete (2-Benzyl-indandionyl)-ameisensäureäthylester, der — wie die oben beschriebenen — ungefärbt sein müßte, sondern eine intensiv gelbe, kristallisierte Substanz.

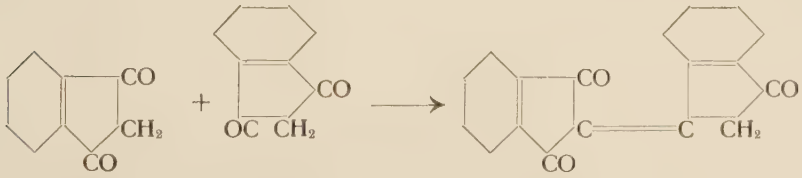
Die Vermutung, daß es sich hier um den 2-Benzyl-indonyl-kohlensäureäthylester:



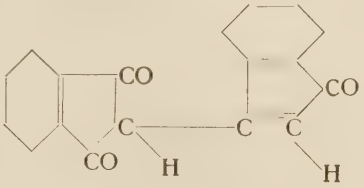
handeln könnte, bestätigte sich nicht. Im Laufe der Untersuchung konnte der gelbe Körper als 2,2′-Dibenzyl-isobindon identifiziert werden:



Bindone sind Verbindungen, die durch Kondensation zweier Mol. Indandion entstehen:



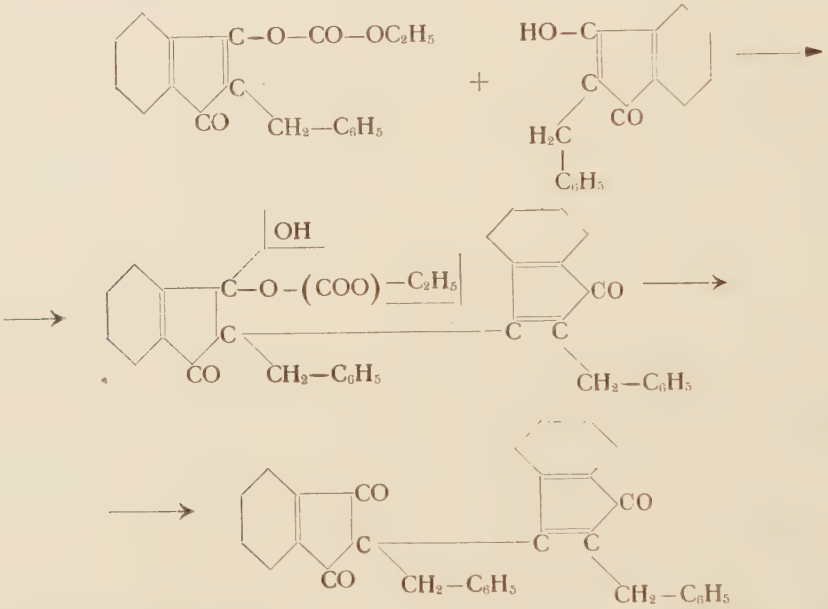
Isomer diesen sind die Isobindone:



Dieser überraschende Verlauf der Reaktion läßt sich am leichtesten deuten, wenn man annimmt, daß während des

Kochens Chlorwasserstoff entsteht, der zuerst das 2-Benzyl-indandion frei macht, dann durch Entzug eines Mol. Wasser aus zwei Mol. Indandion die Kondensation zu 2,2'-Dibenzyl-isobindon bewirkt.

Noch wahrscheinlicher ist die intermediäre Bildung des 2-Benzyl-indonyl-kohlensäureäthylesters und die Anlagerung von Benzyl-indandion in folgender Weise:



wodurch auch die während der Reaktion beobachtete Kohlensäureentwicklung ihre Erklärung finden würde.

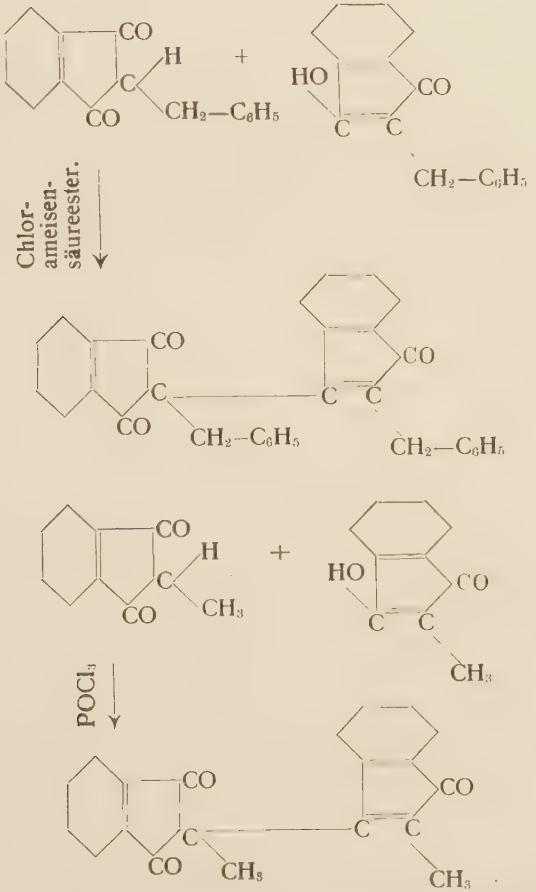
Obige Methode bietet eine neue Darstellungsweise für Isobindone, nach der inzwischen Dimethyl-isobindon erhalten wurde und nach der wahrscheinlich auch andere, substituierte Isobindone zu gewinnen sind.

Isobindon ist zuerst von M. Fischer und G. Wanag[37]) gefunden worden. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Bindon[38]). Ein Charakteristikum der Isobindone ist, daß sie mit Laugen dunkelblaue Färbung geben.

---

[37]) A. **489**, 97 (1931).
[38]) B. **20**, 594 (1887); A. **252**, 76 (1889).

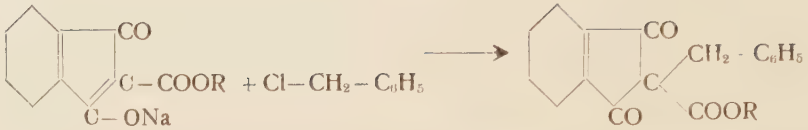
Ganz analog dem hier verwendeten Chlorameisensäureester hatte auch Phosphoroxychlorid kondensierend gewirkt, als Wojack[39]) aus 2-Methyl-indandion das 2,2'-Dimethyl-isobindon darstellte:



Da also die Umsetzung des Natrium-2-benzyl-indandions mit Chlorameisensäureäthylester nicht zum 2-Benzyl-2-carbäthoxy-indandion [(2-Benzyl-indandionyl)-ameisensäureäthylester] geführt hatte, muß zu dessen Darstellung ein anderer Weg beschritten werden. Voraussichtlich ließe sich diese Verbindung dadurch erhalten, daß man den kondensierenden Einfluß des Chlorameisensäureesters ausschaltet, indem man von folgenden Komponenten ausgeht:

---

[39]) Diss. T. H. Berlin, 1932, S. 10.



Um nun festzustellen, ob die genannten 2,2 - disubstituierten Indandione zur Ringerweiterung befähigt sind, wurden sie nach dem Kondensationsverfahren von Wojack mit alkoholischen Laugen behandelt.

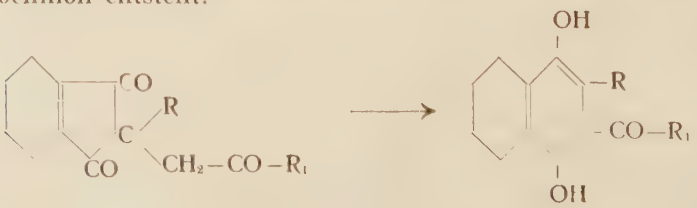
Zeichen der erfolgten Umlagerung war der Farbumschlag der farblosen, alkoholischen Indandionlösungen bei Zugabe von Alkali, wobei jedes Mal tief rotbraune Lösungen entstanden; verdünnte Säure bewirkte Ausfällung gelber Flocken, unter Entfärbung der Lösung.

Während bei leicht verseifbaren Substanzen als umlagerndes Agens Alkoholat am geeignetesten war, konnte bei den weniger empfindlichen Körpern alkoholische, oder wässrige Lauge, Bariumhydroxyd, wässriges Ammoniak oder Pyridin in Gegenwart einer Spur Wasser, verwendet werden.

Im Laufe dieser Arbeit wurde auch der Versuch unternommen, mit Hilfe von U. V. Licht die Umlagerung zu vollziehen. Dazu wurde 2-Methyl-2-phenacyl-indandion mit mehreren halbstündigen Unterbrechungen etwa zehn Stunden dem Licht einer Quarzlampe ausgesetzt, ohne daß aber eine nachweisbare Umwandlung stattgefunden hätte. (Das verwendete Präparat war nicht besonders gereinigt.) Versuche mit weiteren Verbindungen in dieser Richtung hin, sind nicht ausgeführt worden.

Das Ergebnis der Umlagerungen war in allen Fällen ein gelbes, gut kristallisiertes Produkt. Es stellte das entsprechende Naphtochinon dar. In zwei Fällen, die unten näher besprochen werden, bestand es aus einem Gemisch des betreffenden Naphtochinons und Naphtohydrochinons.

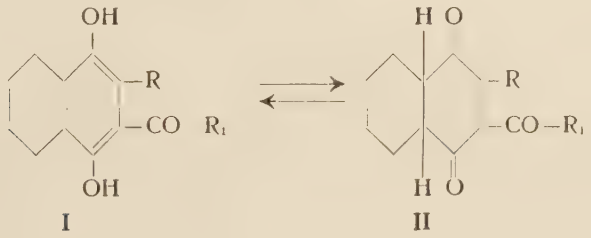
Stets müßte die Isomerisierung eines 2,2-disubstitutierten Indandions zum Naphtalinderivat so verlaufen, daß hierbei ein Hydrochinon entsteht:



Die Tatsache, daß die Hydrochinone allein in keinem Falle gefaßt wurden, dafür ihre Oxydationsprodukte die Chinone, bzw. ein Gemisch beider, läßt sich durch die überaus leichte Oxydierbarkeit der Oxy - verbindungen — besonders in alkalischem Medium, wie es bei den Versuchen vorlag — erklären. Radulescu und Gheorghiu (l. c.) schlugen deshalb vor, im Wasserstoffstrom zu arbeiten, doch konnte auch diese Maßnahme bei beschriebenen Versuchen nichts ändern.

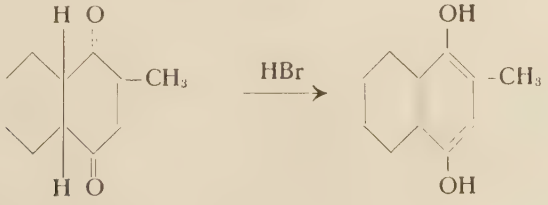
Sowohl die Dioxo- als auch die Dioxy - verbindungen sind schön gelbe, gut kristallisierende Substanzen. Während sich die Hydrochinone unter Salzbildung in kalter, alkoholischer oder wässriger Lauge mit tiefroter Farbe lösen, konnte man von den Chinonen nur in alkoholischen Alkalien gleich gefärbte Lösungen erhalten. Dagegen trat beim Kochen der letzteren mit wässrigen Laugen Spaltung ein, unter gleichzeitiger Rotfärbung.

Man könnte annehmen, daß die obigen Hydrochinone in zwei tautomeren Formen existieren:



I II

Es sind ähnliche Fälle in der Literatur bereits beschrieben. Chang-Kong-Chuang und Chin-Tsien-Han[40]), die mit einer verwandten Verbindung, dem 2 - Methyl - 9,10 - dihydrochinon (in zitierter Arbeit Mono - butadien - toluchinon genannt) arbeiteten, fanden, daß dieses Chinon, welches zwei angulare Wasserstoffatome besitzt, leicht durch eine Spur Bromwasserstoff in das tautomere Hydrochinon umgelagert wird:



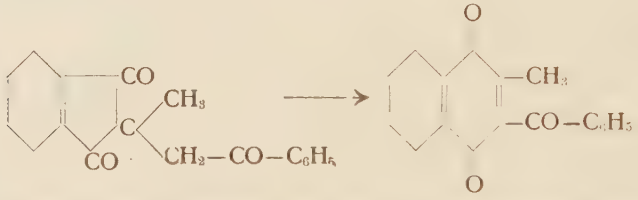
[40]) B. 68, I. 876 (1935).

Doch konnte eine ähnliche Tautomerisierung der Verbindung I obigen Schemas nicht festgestellt werden.

Die bisherigen Betrachtungen über die Umlagerungen der Indandione waren allgemeiner Art. Je nach individueller Struktur verläuft die Isomerisierung mit verschiedener Leichtigkeit und wechselnder Ausbeute.

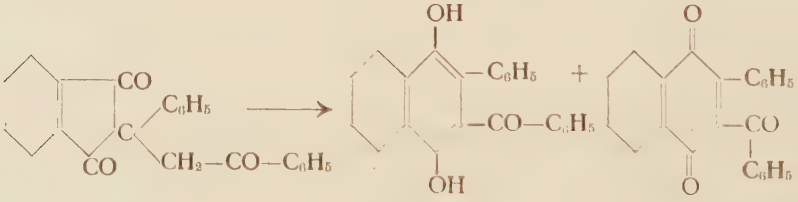
Beschreibung der Umlagerungsversuche:

Die Umlagerung des 2-Methyl-2-phenacyl-indandions führt zu 2-Methyl-3-benzoyl-naphtochinon:



einer empfindlichen Substanz, die durch Laugen sehr leicht verharzt wird. Es wurde daher Alkoholat verwendet. Beim Aufarbeiten entstand ein rotes, harziges Produkt, das nach umständlicher Reinigung nur die Dioxoverbindung (in geringer Ausbeute) ergab.

Zu zwei Ringerweiterungsprodukten Hydrochinon und Chinon gelangt man bei der Umlagerung des 2-Phenyl-2-phenacyl-indandions:



(Schmp. 141°) (Schmp. 178°)

Ihre Trennung erfolgte durch fraktionierte Kristallisation. Das instabile Hydrochinon wird schon durch den Luftsauerstoff zu Chinon oxydiert. Aus diesem Grunde erhält man beim Versuch der chemischen Trennung das Chinon mit dementsprechend größerer Ausbeute. Will man nur zum Chinon gelangen, so ist die Oxydation mit Salpetersäure (d = 1,4) zweckmäßig.

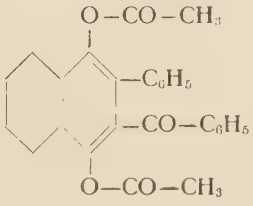
Beide Stoffe lösen sich in alkoholischer Lauge mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure unter Halochromieerscheinung mit violettroter Farbe.

Da Chinon und Hydrochinon sich nur durch zwei Wasserstoffatome unterscheiden und beide Verbindungen ein verhältnismäßig hohes Molekulargewicht besitzen, reicht die Genauigkeit einer Elementaranalyse zu ihrer Unterscheidung nicht aus.

Es ergab sich dadurch die Notwendigkeit, einen anderen Weg zur Konstitutionsaufklärung zu beschreiten.

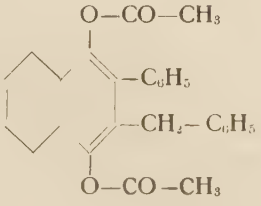
Zum Nachweis der Hydroxylgruppen des Hydrochinons wurde die Verbindung mit Jodmethyl behandelt, wobei ein rotes, verharztes Produkt entstand, das sich nicht weiter aufarbeiten ließ.

Dagegen wurde, bei der Acetylierung derselben Verbindung, ein gut kristallisierter, weißer Körper erhalten, der das Diacetat darstellte:



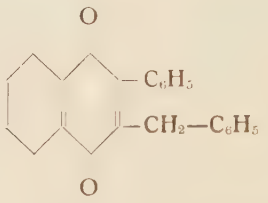
Chinone, deren chinoider Kern gesättigte Seitenketten besitzt, müßten bei reduzierender Acetylierung im allgemeinen in die gleichen Diacetylverbindungen übergehen, wie die entsprechenden Hydrochinone bei einfacher Acetylierung.

Im vorliegenden Falle war damit zu rechnen, daß auch ein gleichzeitiger Angriff auf die Seitenkette erfolgen würde. Tatsächlich führte die reduzierende Acetylierung zur Verbindung 2-Phenyl-3-benzyl-1,4-diacetoxy-naphtalin:



Der Versuch, das Chinon mit Hilfe der Clemmensenschen Reduktion zum Hydrochinon zu reduzieren, gelang nicht. Ledig-

lich die C= O Gruppe der Seitenkette wurde hierbei reduziert, und zwar unter Bildung des 2-Phenyl-3-benzyl-naphtochinons:



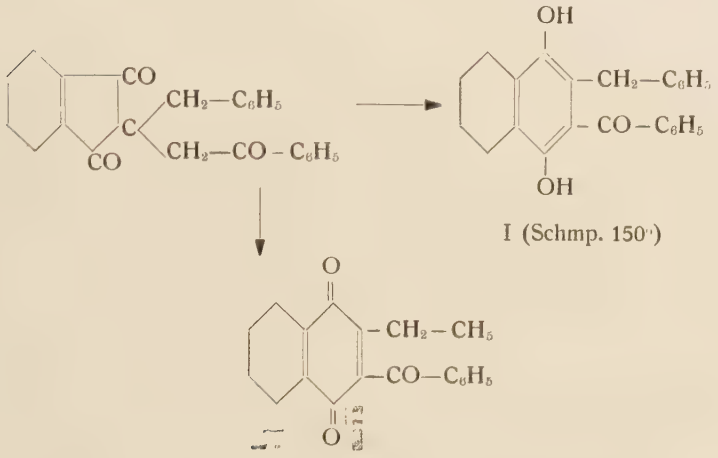
Diese Verbindung ist beständig und zeigt eine ganz merkwürdige, charakteristische Eigenschaft. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit festem, oder wässrigem Alkali, so zeigt jetzt die Lösung nicht mehr die übliche rote Farbe, sondern eine prachtvoll tief blaue. Diese Färbung verschwindet beim längeren Stehen an der Luft, bzw. noch schneller beim Aufkochen und schlägt nach rot um. Aus der blauen, alkalischen Lösung ließ sich durch Ansäuern ein gelber Körper vom Schmp. 256 isolieren, der sich in Laugen mit roter Farbe löste. Die Analyse ergab über seine Konstitution keinen Aufschluß.

Der Nachweis, daß die erhaltenen Ringerweiterungsprodukte tatsächlich Naphtalinabkömmlinge sind, konnte durch die Zinkstaubdestillation erbracht werden. Naphtalin konnte dabei — wenn auch nur in geringer Menge — durch seinen Geruch eindeutig nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt der Zinkstaubdestillation bestand aus einer braunen, grün fluorescierenden Flüssigkeit, aus der durch Wasserdampfdestillation weiße Kristalle isoliert werden konnten. Am Lichte färbten sie sich violett, fluorescierten unter der Quarzlampe violett und hatten den Schmp. 190—192°.

Der gleiche Körper konnte auch bei Reduktion im Schießrohr mit Jodwasserstoff (d = 1,96) in Gegenwart von rotem Phosphor erhalten werden. Obwohl wegen Mangel an Substanz keine strenge Identifizierung des Produktes möglich war, erschien es wahrscheinlich, daß es sich um ein hydriertes Nahptalinderivat handelt.

Die nächste gut untersuchte Isomerisierung ergab auch zwei Ringerweiterungsprodukte:

I. 2-Benzyl-3-benzoyl-napthohydrochinon
und
II. 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtochinon:

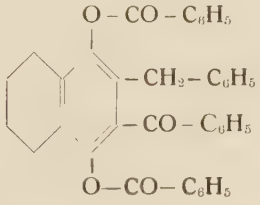


I (Schmp. 150°)

II (Schmp. 143°)

Die Trennung des Gemisches erfolgte auch hier durch fraktionierte Kristallisation. Die fast gleich gelb gefärbten Verbindungen wiesen nur geringe Differenz in ihren Schmelzpunkten auf.

Eine Benzoylierung erbrachte den Nachweis der beiden Hydroxylgruppen der Dioxy-verbindung, wobei das Dibenzoat des Ausgangskörpers entstand:



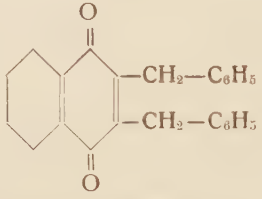
Durch alkalische Verseifung konnte das Hydrochinon nicht wiedergewonnen werden.

Die Konstitution des Hydrochinons wurde durch seine Acetyl- bzw. Benzoylverbindung völlig klargestellt, der Nachweis der Ketogruppen des Chinons aber bereitete größere Schwierigkeiten. So schienen z. B. p-Nitro-phenylhydrazin und Hydroxylaminchlorhydrat nicht eingewirkt zu haben, denn es wurde hierbei der Ausgangskörper wieder zurückerhalten. Mit Semicarbazidchlorhydrat konnte zwar in einem Falle eine neue Verbindung

isoliert werden, von gelber Farbe und dem Schmp. 275°; sie enthielt Stickstoff und ihre Analyse stimmte annähernd auf ein Mono - semicarbazon. Infolge der geringen Menge der Substanz konnte jedoch keine Entscheidung dahin getroffen werden, welche Formulierung der Verbindung zukommt.

Das Versagen der typischen Ketonreagentien ist wahrscheinlich auf sterische Hinderungen zurückzuführen, denn die reduzierende Acetylierung bewies das Vorhandensein der beiden Carbonyle.

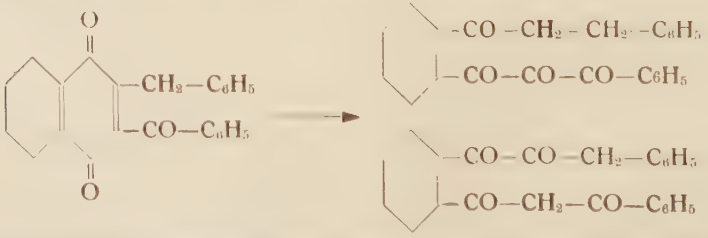
Die Clemmensensche Reduktion des Chinons führt auch hier nicht zum erwünschten Hydrochinon, sondern zu einem, in der Seitenkette hydrierten Derivat, das dunkelgelbe Kristalle bildet und als 2 - Benzyl - 3 - benzyl - naphtochinon identifiziert werden konnte:



Ebenso wie die analoge Verbindung, das 2-Phenyl-3-benzyl-naphtochinon, löst sich auch die obige, mit tief blauer Farbe, wobei sie auch sonst die gleichen Eigenschaften zeigt.

Zinkstaubdestillation führte wiederum zu einem grün fluorescierenden, braunen Öl, welches seinem Geruch nach Naphtalin enthielt.

Wie bereits früher erwähnt, lösen sich die Chinone leicht in kalten alkoholischen Laugen, während bei Einwirkung kochender wässriger Alkalien Zersetzung eintritt. Im Falle des 2 - Benzyl-3-benzoyl-naphtochinons wurde festgestellt, daß die wässrige Lauge kernaufspaltend auf den chinoiden Ring einwirkt, wobei gleichzeitig ein Mol. Wasser aufgenommen wird. Für diesen Vorgang bestehen zwei Möglichkeiten:



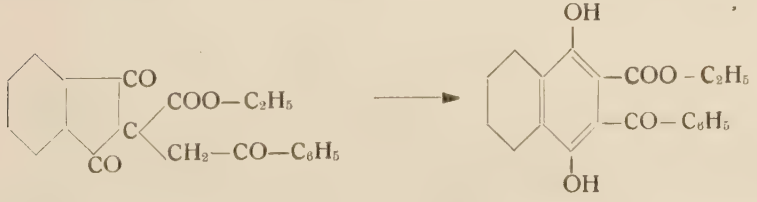
Es blieb dabei unentschieden, welche der beiden Verbindungen

tatsächlich vorlag. Trotz Vorhandensein mehrerer Ketogruppen war die erhaltene Verbindung rein weiß. — Unter der Einwirkung der kochenden wässrigen Lauge wurde die Lösung rot, wobei gleichzeitig eine schwer lösliche, gelbe Verbindung fiel. Die abgetrennte rote Lösung gab beim Ansäuern weiße Flocken vom Schmp. 124°, während Geruch nach Benzaldehyd auftrat. Der weißen Verbindung muß eine der beiden obigen Formulierungen zukommen. Dagegen konnte die Konstitution der gelben Verbindung nicht festgestellt werden. Sie stellte Kristalle vom Schmp. 229° dar, die in Lösung grün fluorescierten.

Es sei noch erwähnt, daß der gleiche Körper auch beim Versuch einer Bromanlagerung an die 2,3-Doppelbindung des Chinons erhalten wurde. Brom hatte erst in der Wärme nach mehrstündigem Kochen eingewirkt, wider Erwarten jedoch nicht bromierend.

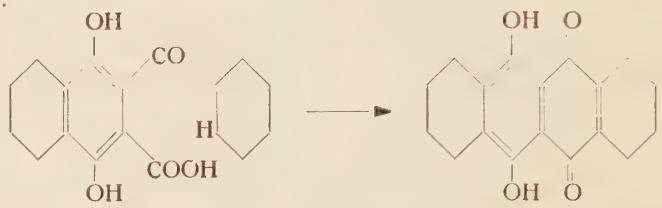
Behandelt man das Chinon mit konz. Schwefelsäure, so geht es mit dunkel violettroter Farbe in Lösung. Fällt man es daraus unter Eiskühlung mit Wasser, so erhält man eine neue Verbindung in gelben Kristallen vom Schmp. 280°, während die Ausgangssubstanz bei 143° schmolz. Im Gegensatz zu 2-Phenyl-3-benzoyl-naphtochinon, bei dem die Schwefelsäure nur unter Farberscheinung angelagert war, wirkte die Säure hier chemisch ein.

Interessanter gestaltete sich das Verhalten des 2-Phenacyl-2-carbäthoxy-indandions gegen Alkali. Die Umlagerung verlief in der üblichen Weise und ergab als Hauptprodukt orangegelbe Nadeln vom Schmp. 238—242°. Man könnte vermuten, daß der Mechanismus dieser Umlagerung sich nach folgendem Schema abspielt und zu 2-Carbäthoxy-3-benzoyl-naphtohydrochinon, oder dessen Oxydationsprodukt führt:



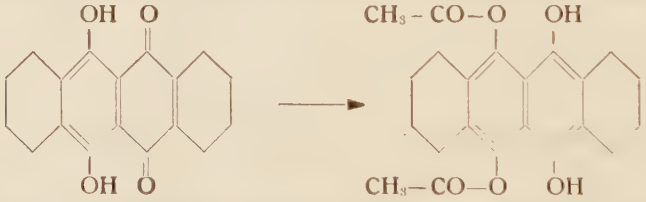
Die Analysenwerte stimmten aber auf diese Verbindungen nicht. Wahrscheinlich ist die Reaktion nicht bei obiger Stufe stehen geblieben, sondern es trat gleich eine Verseifung des Esters ein und die frei gewordene Carboxylgruppe gab mit dem o-ständigen

Wasserstoff des Phenyls Ringschluß zu 9,10-Dioxy-naphtacen-chinon:



Diese Verbindung taucht in der Literatur zweifach auf, einmal von Gabriel und Leupold[41]) als Isoäthindiphtalid, ein anderes Mal als dessen Isomeres, von Knorr und Scheidt[42]) beschrieben, wobei letztere Autoren keine genaue Formulierung angeben. Trotz Übereinstimmung der Analysenwerte konnte die erhaltene Substanz mit keiner der beiden genannten Verbindungen indentifiziert werden.

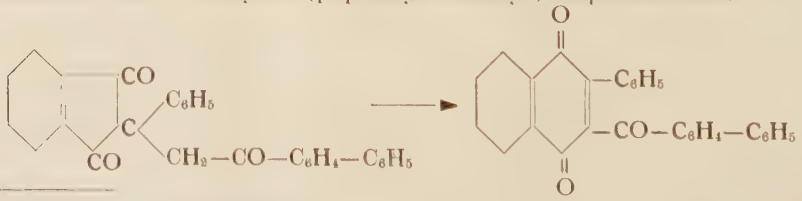
Um näheres über den Bau der Substanz zu erfahren, wurde eine reduzierende Acetylierung ausgeführt, die die Anzahl der Hydroxyl- und Carbonylgruppen angeben sollte. Das Ergebnis war nicht eine Tetra-acetylverbindung, sondern ein Diacetat:



Eine einfache Acetylierung und weitere Untersuchungen konnten infolge Mangel an Substanz nicht vorgenommen werden.

Die in den nachfolgenden Umlagerungen gewonnenen Hydrochinone waren sehr unbeständige Verbindungen, die nicht isoliert werden konnten. Die gereinigten Endprodukte waren bereits die entsprechenden Chinone.

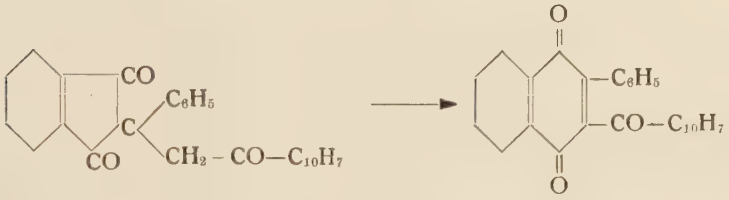
Die Isomerisierung des 2-Phenyl-2-(p-phenyl-phenacyl)-indandion zu 2-Phenyl-3-(p-phenyl-benzoyl)-naphtochinon:



[41]) B. **31**, II, 1272 (1898).
[42]) B. **27**, I, 1167 (1894).

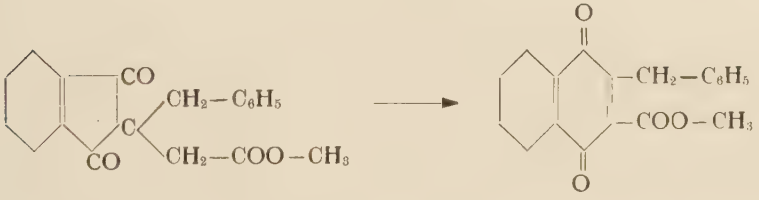
ergab ein verharztes Produkt, aus dem sich nur eine kleine Ausbeute an Chinon gewinnen ließ, ferner als Nebenprodukt einen weißen, wahrscheinlich durch Verseifung entstandenen Körper.

Eine glatt verlaufende Reaktion bot die Umlagerung des ω-(2-Phenyl-indandionyl)-aceto-α-naphtons zu 2-Phenyl-3-α-naphtoyl-naphtochinon mittels alkoholischer Lauge:



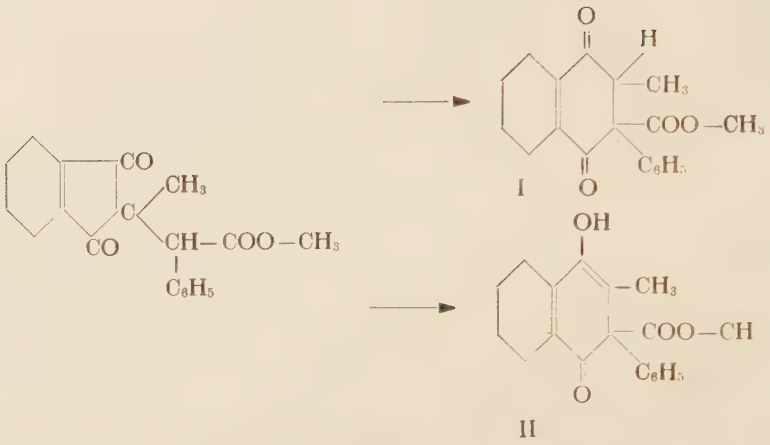
das als einziges Endprodukt erhalten wurde.

Die Ringerweiterung, die der (2-Benzyl-indandionyl)-essigsäuremethylester in Gegenwart von Alkali erfährt, führt zu 2-Benzyl-3-carbmethoxy-naphtochinon:



Das hellgelbe Chinon gibt in alkoholischer Lösung mit Alkalien die typische tiefrote Färbung.

Die bisher aufgeführten Ausgangsstoffe verfügten sämtlich über eine, in der 2-Stellung befindliche, intakte saure Methylengruppe. Es lag daher der Gedanke nahe, die Umlagerung auch mit solchen Verbindungen zu versuchen, die eine substituierte Methylengruppe enthalten. So wurde die Isomerisierung mit α-(2-Methyl-indandionyl)-phenylessigsäuremethylester ausgeführt, wobei 2-Methyl-3-phenyl-3-carbmethoxy-2,3-dihydro-naphtochinon (I) entstand, bzw. dessen tautomere Form (II):



I II

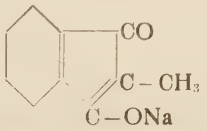
Die Umlagerung wurde, wie bisher, mit Alkali bewirkt. Die Reaktion trat unter der üblichen Rotfärbung — wenngleich langsamer — ein. Durch Ansäuern der Lösung fielen dieses Mal weiße Kristalle. Nach den Analysenergebnissen muß eine Verseifung des Esters stattgefunden haben:

Die Löslichkeit der Verbindung in alkoholischen Alkalien ist gering, erst nach längerem Kochen — wobei wahrscheinlich Tautomerisierung in Verbindung II eintritt — geht die Substanz mit hellgelber Farbe in Lösung.

Durch Variation der Seitenketten, jedoch unter Beibehaltung der sauren Methylengruppe, kann eine Reihe neuer Indandione dargestellt werden, mit deren Hilfe sich weitere Untersuchungen über Ringumlagerungen ausführen lassen. So sind z. Zt. im hiesigen Laboratorium, unter anderem, Versuche im Gange, bei denen der Methylengruppe ein Aldehyd- bzw. Nitrorest benachbart ist.

Experimenteller Teil.

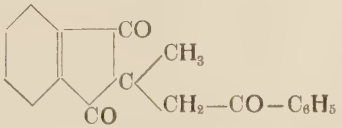
Natrium-methyl-2-indandion-1,3.



50 g Phtalsäurediäthylester wurden mit 10,5 g Natrium, in Form von feinem Draht, versetzt. Während das Gemisch im Ölbade unter Rückfluß auf 110—120° erwärmt wurde, wurden 25 g Propionsäureäthylester (theor. = 23 g) zugefügt. Unter Wasserstoffentwicklung verschwand das Metall und nach einigen Stunden hatte sich eine dunkelrote harzig-kristallinische Masse gebildet. Diese Reaktionsmasse wurde unter Äther zerrieben und ausgekocht, wobei sie vollkommen kristallinisch wurde. Mit Alkohol aufgenommen, entstand eine rote Lösung, welche beim Verdampfen die Natriumverbindung des Methyl-indandions in Krusten absetzte. Aus heißem Wasser kristallisierte dieselbe rein in granatroten bis dunkelroten kleinen Prismen.

Ausbeute: 29 g.

2-Methyl-2-phenacyl-indandion.



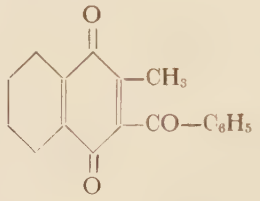
Es wurden 21 g Natrium-methyl-indandion in möglichst wenig Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 20 g ω-Bromacetophenon, gelöst in 100 ccm absolutem Alkohol, versetzt. Die rote Lösung wurde 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei sich die dunkelrote Farbe aufhellte.

Aus der Flüssigkeit schied sich Natriumbromid ab. Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen und unter Eiskühlung zur Kristallisation gebracht. Nach Reinigung mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Alkohol wurden weiße Kristalle erhalten, vom Schmp. 119°.

Die Substanz löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Äther, Aceton, Benzol.

Ausbeute: 24 g.

2-Methyl-3-benzoyl-naphtochinon.

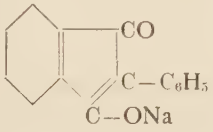


Es wurden 3,5 g 2-Methyl-2-phenacyl-indandion in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g Natrium in 50 ccm Alkohol versetzt. Die Zugabe der Äthylatlösung bewirkte sofort eine tief blutrote Färbung. Das Gemisch wurde unter Rückfluß auf dem Wasserbade 30 Minuten gekocht. Nach Erkalten des Kolbeninhalts wurde dieser in viel Wasser — dem etwas Salzsäure zugegeben war — gegossen. Im ersten Moment wurde die Lösung gelb, dann schied sich ein rotes Harz aus, das auch nach längerem Stehen nicht erstarrte. Nach Ausäthern und Abdampfen des Lösungsmittels blieb eine zähe, amorphe Masse zurück. Beim Verreiben mit Alkohol, schieden sich in geringer Menge gelbe Kristalle ab, die wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 145° aufwiesen. Die Substanz kristallisiert in gelben, glänzenden, hexagonalen Blättchen, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

5,136 mg Subst.: 14,620 mg CO_2; 2,050 mg H_2O
Für $C_{18}H_{12}O_3$ (276,10)

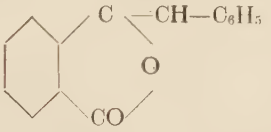
Ber.:	78,1 % C	4,4 % H
Gef.:	77,7 % C	4,5 % H

Natrium-phenyl-2-indandion.



Obige Verbindung wurde dargestellt über das Benzalphtalid.

1. Benzalphtalid:



100 g Phenylessigsäure wurden mit 110 g Phtalsäureanhydrid und 7,5 g Natriumacetat zwei Stdn. in einem Rundkolben mit Ableitungsrohr erhitzt, so daß das entstandene Wasser abdestillieren konnte. Zum Heizen wurde ein Ölbad benutzt, dessen Temperatur 200—220° betrug. Als Kontrolle der Reaktion diente eine mit Benzol beschickte Mensur; hierbei zeigte das Aufhören der Kohlensäureentwicklung das Ende der Umsetzung an. Der erkaltete feste Kolbeninhalt wurde bis zur völligen Lösung mit Alkohol erwärmt und anschließend ¼ Stde. gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten farblose, monokline Prismen aus, vom Schmp. 98—99°, die das Benzalphtalid darstellten.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol.

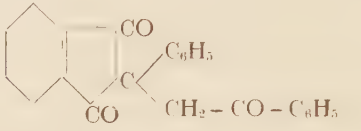
Ausbeute: 115 g.

2. Natrium-phenyl-2-indandion:

Es wurden 22 g Benzalphtalid in 200 ccm warmem Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriummethylat (3 g Natrium) versetzt. Die vorher farblose Flüssigkeit wurde sofort tiefrot und erstarrte beim Erkalten zu einem Brei feiner, roter Nadeln. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbade vollständig abgedampft und die zurückgebliebene rote Masse mit heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung kristallisierten schöne rote Nadeln, die in Alkohol leicht löslich, in Benzol und Äther unlöslich waren.

Ausbeute: 23 g.

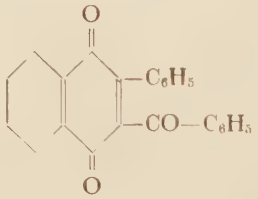
2-Phenyl-2-phenacyl-indandion.



24 g Natrium-phenyl-indandion wurden in 200 ccm warmem absol. Alkohol gelöst und mit der heißen Lösung von 20 g ω-Brom-acetophenon in 100 ccm absol. Alkohol versetzt. Die rote Lösung wurde 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei sich die dunkelrote Farbe aufhellte. Aus der Flüssigkeit schied sich Natriumbromid ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen und das entstandene, ölige Produkt mit Eis gekühlt. Die vorher halbfeste Masse erstarrte bald. Der Kristallbrei wurde abgesaugt und aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol (1 : 2) umkristallisiert. Nach Reinigung mit Tierkohle zeigten die vorher gelblichen Kristalle rein weiße Farbe. Ihr Schmp. betrug 168°. Die Substanz ist in Äther, Aceton, Chloroform gut, in Alkohol schwer löslich.

Ausbeute: 28 g.

2-Phenyl-3-benzoyl-naphtochinon.



5 g 2-Phenyl-2-phenacyl-indandion wurden in 70 ccm siedendem Äthylalkohol gelöst, hierauf mit der Lösung von 0,7 g Natrium in 70 ccm Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Zugabe des Alkoholats bewirkte eine tief braunrote Färbung. Nach 30 Minuten wurde die Lösung in viel Wasser gegossen, das etwas Salzsäure enthielt. Es fiel ein gelber Niederschlag, der ausgeäthert und nach Eindampfen der Lösung mit Alkohol aufgenommen und daraus umkristallisiert wurde. Es konnten durch fraktionierte Kristallisation schließlich zwei Körper rein erhalten werden. Die

erste Fraktion lieferte schon ziemlich reine, hellgelbe seidige Kristalle, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol, oder Eisessig den Schmp. 178° zeigten. Die zweite Kristallisation ergab ein Gemisch der beiden Körper; bei vorsichtiger Oxydation konnte daraus der erste Körper rein erhalten werden. Die Oxydation wurde ausgeführt, indem das Gemisch in Eisessig gelöst und in der Kälte mit Salpetersäure (d=1,4) versetzt wurde. Die Mutterlauge der zweiten Kristallisation enthielt die zweite Substanz, die später besprochen wird.

Der obige Körper vom Schmp. 178° bildet schöne lange, hellgelbe Prismen und ist in der Wärme in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton leicht löslich. Er löst sich mit violettroter Farbe in konz. Schwefelsäure, woraus er durch Wasser unverändert wieder ausfällt.

Kalte, alkoholische Lauge löst dieses Chinon mit weinroter Farbe, während kochende wässrige Lauge unter Bildung einer schmutzigrot gefärbten, trüben Lösung einwirkt.

Ausbeute: 2,5 g.

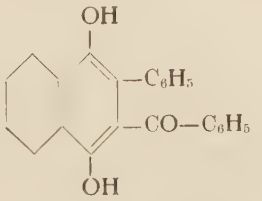
4,740 mg Subst.: 14,170 mg CO_2; 1,850 mg H_2O

Für $C_{23}H_{14}O_3$ (338,11)

Ber.:	81,6 % C	4,2 % H
Gef.:	81,5 % C	4,4 % H

Die Analysenwerte stimmten gut auf das Chinon. Seine Struktur ließ sich dadurch beweisen, daß es — im Gegensatz zu nachfolgendem Hydrochinon — nicht acetylierbar war. Dagegen gab eine reduzierende Acetylierung des Chinons ein Diacetat.

2-Phenyl-3-benzoyl-naphtohydrochinon.



Die Verbindung wurde erhalten, als die leichter lösliche Komponente des Umlagerungsgemisches, aus der Mutterlauge des 2-Phenyl-3-benzoyl-naphochinon.

Sie kristallisiert in orangegelben Blättchen oder Prismen, nach Reinigung mit Tierkohle aus alkoholischer Lösung und hat den Schmp. von 141°.

Der Körper ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe bedeutend leichter löslich, als die entsprechende Dioxo-verbindung. Beim längeren Stehen der alkoholischen Lösung an der Luft geht er in Chinon über. Konz. Schwefelsäure nimmt das Hydrochinon mit gelbroter Farbe auf.

In alkoholischen und wässrigen Laugen ist die Substanz mit braunroter Farbe leicht löslich. Kalte Salpetersäure (d = 1,4) wirkt auf ihre Eisessiglösung oxydierend ein.

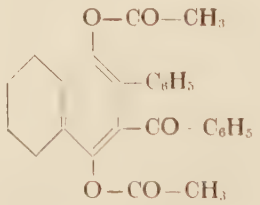
Ausbeute: 1,8 g.

4,795 mg Subst.: 14,210 mg CO_2; 2,010 mg H_2O
Für $C_{23}H_{16}O_3$ (340,13)

Ber.:	81,1 % C	4,7 % H
Gef.:	80,8 % C	4,7 % H

Die Differenz der Molekulargewichte der beiden Körper Chinon und Hydrochinon ist so gering, daß diese auf die Prozentzahlen von Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet, innerhalb der Fehlergrenze liegt. Da also die Analyse keinen Aufschluß geben konnte, welche Verbindung vorlag, wurde die Konstitution durch Überführung in die Acetylverbindung bestimmt.

Acetylierung des 2-Phenyl-3-benzoyl-naphtohydrochinons.



Es wurden 0,1 g 2-Phenyl-3-benzoyl-naphtohydrochinon, 10 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertes Natriumacetat unter Rückfluß auf freier Flamme 1½ Stdn. gekocht. Die anfangs hellgelbe Farbe der Lösung wurde heller, verschwand aber nicht ganz. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in viel Wasser gegossen und gelinde erwärmt, bis das Essigsäureanhydrid völlig in Lösung gegangen war. Die zuerst ölige Ausscheidung wurde nach einiger Zeit fest, unter Bildung gelblicher Kristalle. Nach Absaugen wurden diese, unter Zusatz von Tierkohle, in

verdünntem Alkohol aufgekocht. Nach wiederholter Reinigung wurde die Verbindung in weißen Kristallen vom Schmp. 165—168° erhalten. Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr gut dagegen in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform.

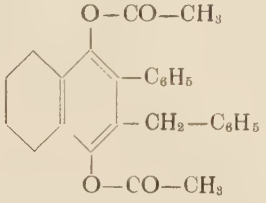
Die Lösungen fluorescieren blau unter der Quarzlampe.

4,919 mg Subst.: 13,765 mg CO_2; 2,100 mg H_2O

Für $C_{27}H_{20}O_5$ (424,16)

Ber.:	76,4 % C	4,7 % H
Gef.:	76,4 % C	4,7 % H

Reduzierende Acetylierung des 2-Phenyl-3-benzoyl-α-naphtochinons.



0,7 g Chinon wurde mit 10 g Essigsäureanhydrid, 1,5 g entwässertem Natriumacetat und 2,5 g Zinkstaub unter Rückfluß über freier Flamme 30 Minuten gekocht. Die Substanz ging in Lösung, während nach und nach Aufhellung der Flüssigkeit eintrat. Im Laufe des Versuchs schieden sich Zinkacetatkristalle aus. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen, gelinde erwärmt. Die ausgeschiedenen weißen Kristalle wurden mit dem noch überschüssigen Zink abgenutscht, der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis die gesuchte Verbindung vollständig in Lösung ging. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol wurden lange weiße Nadeln vom Schmp. 154° erhalten. Ihre Löslichkeit ist in Petroläther und Ligroin sehr gering, besser in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Die Lösungen fluorescierten bei Bestrahlung mit U. V. Licht blau.

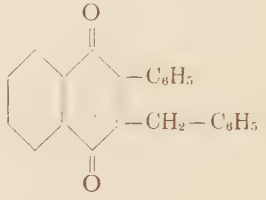
Ausbeute: 0,4 g.

5,061 mg Subst.: 14,540 mg CO_2; 2,520 mg H_2O

Für $C_{27}H_{22}O_4$ (410,18)

Ber.:	78,9 % C	5,5 % H
Gef.:	78,6 % C	5,5 % H

2-Phenyl-3-benzyl-naphtochinon.



(Dargestellt durch Clemmensensche Reduktion.)

In einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler wurde 1 g 2-Phenyl-3-benzoyl-naphtochinon und 20 g amalgamiertes Zink mit rauchender Salzsäure bedeckt und mit Unterbrechungen etwa 20 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach 4—5 stdg. Kochen gingen die gelben Kristalle in ein dunkelbraunes, zähes Öl über, das in kleinen Kügelchen in der Salzsäure herumschwamm. Allmählich hellte sich die Farbe des Öles auf und wurde zitronengelb. Wurde das Erhitzen und somit auch die Wasserstoffentwicklung unterbrochen, so wurde, selbst wenn die Apparatur vor Luftzutritt geschützt, das Öl wieder dunkler und zäher. Das möglichst noch hellgelbe Öl wurde rasch ausgeäthert, das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand war rot und kristallisiert. Der Schmelzpunkt: 136°.

Eventuell lag in dieser Verbindung das Chinhydron vor.

Nach Umkristallisieren aus Alkohol änderten sich Farbe und Schmelzpunkt. Der neue Körper bestand aus goldgelben Kristallen, die bei 149° schmolzen.

Die Löslichkeit in Chloroform, Benzol, Eisessig ist gut, geringer in Alkohol.

Bei Einwirkung von Alkalien geht der Körper mit tiefblauer Farbe in Lösung, die beim längeren Stehen oder schneller noch beim Aufkochen mißfarben wird. Die blaue Lösung gibt beim Ansäuern einen gelben kristallinen Niederschlag vom Schmp. 256°.

Auffällig war, daß das Ausgangschinon, welches in der Seitenkette einen Benzoylrest enthält, in Alkalien mit roter Farbe, dagegen die Verbindung mit der reduzierten Seitenkette mit blauer Farbe löslich ist.

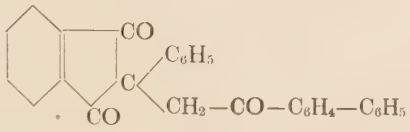
Ausbeute: 0,4 g.

4,735 mg Subst.: 14,745 mg CO_2; 2,150 mg H_2O

Für $C_{23}H_{16}O_2$ (324,13)

Ber.:	85,2 % C	4,9 % H
Gef.:	84,9 % C	5,1 % H

2-Phenyl-2-(p-phenyl-phenacyl)-indandion.



Es wurden 26 g Natrium-phenyl-indandion in 250 ccm Alkohol heiß gelöst, mit der alkoholischen Lösung von 25 g ω-Chlor-p-phenyl-acetophenon versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Dabei schied sich Natriumchlorid aus und die Farbe der Lösung wurde heller. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde in viel Wasser gegossen und die ölige Masse mit Eis gekühlt. Der zuerst halbfeste Ölkuchen erstarrte bald. Die Reinigung des Körpers erfolgte durch zweimaliges Umkristallisieren aus Amylalkohol. Der Schmelzpunkt lag zwischen 161—163°.

Die Löslichkeit der Substanz ist gering in Alkohol und Chloroform, besser in Amylalkohol.

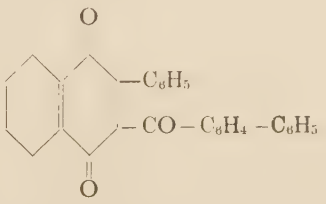
Ausbeute: 12 g.

3,972 mg Subst.: 12,161 mg CO_2; 1,640 mg H_2O

Für $C_{29}H_{20}O_3$ (416)

Ber.:	83,6 % C	4,8 % H
Gef.:	83,5 % C	4,6 % H

2-Phenyl-3-(p-phenyl-benzoyl)-α-naphtochinon.



6 g 2-Phenyl-2-(p-phenyl-phenacyl)-indandion wurde in 75 ccm absol. Alkohol gelöst und in einem Rundkolben mit Rückflußkühlung mit der Lösung von 1,3 g Natriumhydroxyd in 75 ccm Alkohol versetzt. Bei der Alkalizugabe färbte sich die Lösung momentan dunkel braunrot. Nach 1 stdg. Kochen auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen, wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen, das etwas Salzsäure enthielt. Es schieden sich gelbe Kristalle aus, die aber in sehr viel rotbraunes Öl eingebettet waren. Die ganze Masse erhärtete zu einem festen Klumpen.

Durch Lösen in Alkohol und anschließendes Abdampfen des letzteren blieb ein rotes harziges Produkt zurück. Durch Verreiben mit Alkohol wurde es teilweise zur Kristallisation gebracht. In geringer Ausbeute konnte man so gelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 201° gewinnen, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösten.

Äther löst die Substanz schlecht, besser Eisessig, Alkohol und Chloroform.

Ausbeute: 0,3 g.

4,445 mg Subst.: 13,650 mg CO_2; 1,750 mg H_2O
Für $C_{29}H_{18}O_3$ (414,14)

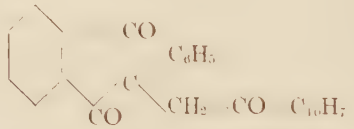
Ber.:	84,1 % C	4,4 % H
Gef.:	83,8 % C	4,4 % H

Der in Alkohol unlösliche Teil des Umlagerungsproduktes war hell, fast farbios; dieses wurde aus Eisessig, unter Zusatz von Tierkohle und anschließend nochmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Die Substanz bildet feine lange, weiße Nadeln vom Schmp. 222°. Sie ist schwer löslich in Äther und Alkohol, ziemlich gut in Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Amylalkohol.

Ausbeute: 0,4 g.

Da zur Umlagerung Alkali statt Alkoholat verwendet wurde, stellt wahrscheinlich diese weiße Substanz ein Verseifungsprodukt dar.

2-Phenyl-2-(α-naphtacyl)-indandion.

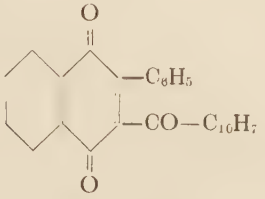


11 g Natrium-phenyl-indandion wurde in 100 ccm Methylalkohol in der Siedehitze gelöst und mit 9 g ω-Chlor-aceto-α-naphton in methylalkoholischer Lösung versetzt. Nach 5 stdg. Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbade wurde der Kolbeninhalt erkalten gelassen und in viel Wasser gegossen. Es schied sich dabei eine ölige Brühe ab, die ausgeäthert wurde. Die ölige Verunreinigung ging in den Äther über, während die weißen Kristalle ungelöst zurückblieben. Sie wurden aus Amylalkohol, dann aus Eisessig umkristallisiert. Die gereinigte Verbindung

stellt weiße, rhomboedrische Blättchen dar, vom Schmp. 232°. Sie ist schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Xylol, Amylalkohol und Eisessig.

Ausbeute: 2 g.

2-Phenyl-3-(α-naphtoyl)-α-naphtochinon.



1 g 2-Phenyl-2-(α-naphtacyl)-indandion wurde in 100 ccm absol. Alkohol gelöst, mit der Lösung von 0,1 g Natrium in Alkohol versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde beim Zusammengießen sofort tief rotbraun. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in viel — mit HCl angesäuertes — Wasser gegossen. Die Lösung wurde zuerst citronengelb, dann schieden sich rote Harze ab, die später zu festen Klumpen erstarrten. Sie wurden in Äther gelöst, woraus nach einiger Zeit gelbe Kristalle fielen, die erst aus Alkohol+Ligroin, dann aus verd. Methylalkohol umkristallisiert wurden. Die Substanz bildet schöne gelbe Stäbchen vom Schmp. 178°. Der Körper löst sich in Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, in Alkalien mit roter Farbe. Konz. Schwefelsäure nimmt die Substanz mit roter Farbe auf.

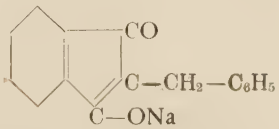
Ausbeute: 0,4 g.

5,038 mg Subst.: 15,280 mg CO_2; 1,810 mg H_2O

Für $C_{27}H_{16}O_3$ (388,13)

Ber.:	83,5 % C	4,2 % H
Gef.:	83,0 % C	4,0 % H

Natrium-benzyl-2-indandion.



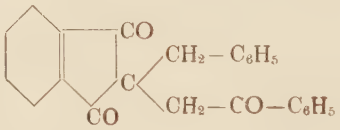
70 g Phtalsäurediäthylester wurden mit 15 g Natrium in Form von feinem Draht versetzt. Während das Gemisch im Öl-

bade unter Rückfluß auf 110—120° erwärmt wurde, erfolgte allmählich Zugabe von 63 g Hydrozimtsäureäthylester. Unter H_2-Entwicklung verschwand das Metall und nach einigen Stunden hatte sich eine dunkelrote, harzig krastillinische Masse gebildet. Die Reaktionsmasse wurde unter Äther zerrieben und ausgekocht, wobei sie vollkommen kristallinisch wurde. Diese rote Natriumverbindung wurde mit siedendem Alkohol mehrmals ausgekocht; dabei ging sie in Lösung und es blieb ein schwach gefärbter Rückstand, welcher aus phtalsaurem- und kohlensaurem Natrium bestand.

Das Natrium-benzyl-indandion läßt sich aus heißem Wasser gut umkristallisieren und bildet dunkelrote Nadeln.

Ausbeute: 40 g.

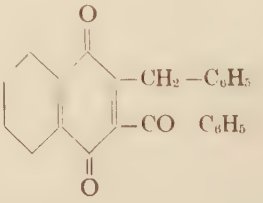
2-Benzyl-2-phenacyl-indandion.



Es wurden 33 g Natrium-benzyl-indandion und 19 g ω-Chloracetophenon in möglichst wenig Alkohol für sich heiß gelöst, die Lösungen zusammengegossen und unter Rückfluß 1 Stde. im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Flüssigkeit hellte sich auf und schied Natriumchlorid aus. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegossen und unter Eiskühlung zur Kristallisation gebracht. Zur Reinigung wurde die Kristallmasse in der Siedehitze in Amylalkohol gelöst, mit Tierkohle aufgekocht und heiß filtiert. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Amylalkohol war der Schmelzpunkt der weißen Kristalle 198°. Die Löslichkeit in Alkohol war gering, besser in Tetrachlorkohlenstoff, gut in Amylalkohol und Xylol.

Ausbeute: 22 g.

2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinon.



Die heiße Lösung von 5 g 2-Benzyl-2-phenacyl-indandion in 300 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 1,2 g Natriumhydroxyd in Alkohol versetzt und die dunkelrote Flüssigkeit unter Rückfluß im Wasserbad 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Umlagerungsprodukt in — mit wenig Salzsäure versetztes — Wasser gegossen. Es fiel ein braungelber, kristallisierter Niederschlag, der mit rotbraunem Öl verunreinigt war. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol konnte das Gemisch Chinon-Hydrochinon schließlich in zwei Fraktionen zerlegt werden. Die schwerer lösliche Komponente kristallisierte sehr gut in orangegelben Prismen, zeigte den Schmp. 143° und stellte die obige Dioxoverbindung dar.

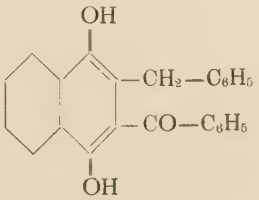
In organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton, Eisessig löst sich das Chinon ziemlich leicht, schwerer in Ligroin, Benzol, Alkohol. Alkoholische Lauge löst in der Wärme die Verbindung mit roter Farbe; konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit violettroter Farbe, unter gleichzeitiger chemischer Einwirkung. Beim Verdünnen mit Wasser, unter Eiskühlung, entsteht ein neuer Körper vom Schmp. 280°.

Ausbeute: 1 g.

5,076 mg Subst.: 15,205 mg CO_2; 2,050 mg H_2O
Für $C_{24}H_{16}O_3$ (352,13)

Ber.:	81,9 % C	4,6 % H
Gef:	81,9 % C	4,5 % H

2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtohydrochinon.



Die alkoholische Mutterlauge des 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtochinon enthielt das sehr leicht lösliche Hydrochinon, das in schönen hellgelben Blättchen kristallisierte. Zur Reinigung wurde mehrmals mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht. Die reine Verbindung hatte den Schmp. 150°. Der Mischschmelzpunkt von Chinon und Hydrochinon wies Erniedrigung auf (116°).

Der Körper löst sich mit intensiv gelber Farbe sehr leicht in: Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, schwerer in Ligroin und Chloroform. Kalte alkoholische Lauge löst ihn mit roter Farbe, konz. Schwefelsäure mit orangegelber.

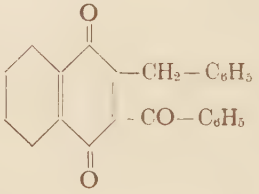
Ausbeute: 0,8 g.

5,192 mg Subst.: 15,460 mg CO_2; 2,450 mg H_2O

Für $C_{24}H_{18}O_3$ (354,14)

Ber.:	81,3 % C	5,1 % H
Gef.:	81,2 % C	5,3 % H

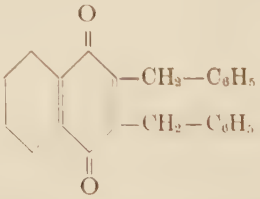
Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf 2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinon.



0,1 g 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtochinon wurde in wenig konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst, zu einer dunkel violettroten Flüssigkeit. Nach Verdünnen mit Eiswasser und gleichzeitiger Kühlung fielen gelbe Flocken, die aus Xylol, dann aus Amylalkohol umkristallisiert wurden.

Die Substanz ist schwefelfrei und bildet schöne gelbe Stäbchen vom Schmp. 280°.

2-Benzyl-3-benzyl-α-naphtochinon.



(Dargestellt durch Reduktion nach Clemmensen.)

1 g 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtochinon und 20 g amalgamiertes Zink wurden in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mit rauchender Salzsäure übergossen und 5 Stdn. über freier Flamme gekocht.

Nach den ersten 10 Minuten wurden die suspendierten gelben Kristalle braunrot, dann ölig. Gegen Ende des Versuches wandelte sich das Öl in einen kristallinischen Körper um, der auf dem Glasgooch abgesaugt werden konnte. Nach Lösen in Äther wurde beim Verdampfen der zuerst braune Rückstand bald fest und harzig. Beim Verreiben mit Alkohol schieden sich dunkelgelbe Kristalle aus, die aus Xylol umkristallisiert wurden; die Mutterlauge enthielt halbfeste Massen.

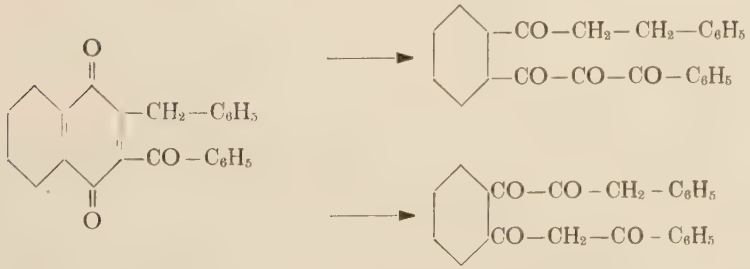
In organischen Solventien, wie Xylol und Äther ist die Substanz leicht löslich, schwer in Alkohol. Die Lösungen in Alkalien zeigen wiederum die für die reduzierte Seitenkette typische, prachtvoll blaue Färbung.

3,962 mg Subst.: 12,355 mg CO_2; 1,530 mg H_2O
Für $C_{24}H_{18}O_2$ (338,14)

Ber.:	85,1 % C	5,4 % H
Gef.:	85,1 % C	4,4 % H

Die Differenz des Wasserstoffwertes ist vermutlich auf mangelhafte Reinigung zurückzuführen, da nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand.

Spaltung des 2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinons.



0,1 g 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtochinon wurden in verdünnter wässriger Natronlauge 10 Minuten gekocht.

Es hatte den Anschein, als ob die Substanz nur teilweise, unter Bildung einer roten Lösung, mit der Lauge reagiert hatte; während ein gelber Körper zurückblieb. Nach näherer Prüfung erwies er sich jedoch, als mit der Ausgangssubstanz nicht identisch.

Die Aufarbeitung der roten Lösung erfolgte durch Eingießen in viel Wasser, das mit Salzsäure angesäuert war. Es entstanden weiße Flocken, die sich zu Klumpen zusammenballten. Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther konnte der Körper rein als weiße, mit einem Stich ins rötliche, kristallisierende Substanz erhalten werden, vom Schmp. 124°.

Ihre Löslichkeit war mäßig in Methyl-, Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff; schlecht in Ligroin und Petroläther, wässrige Alkalien lösen den Körper nur in geringem Maße.

4,538 mg Subst.: 12,865 mg CO_2; 2,020 mg H_2O
Für $C_{24}H_{18}O_4$ (370,14)

Ber.:	77,8 % C	4,9 % H
Gef.:	77,6 % C	4,9 % H

Die in der roten Lösung scheinbar unverändert zurückgebliebene, gelbe Substanz wurde für sich angesäuert. Es trat keine merkbare Veränderung ein. Der Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert. Er bildete feine gelbe Nadeln vom Schmp. 229 und löste sich ziemlich gut in Alkohol, Benzol, Eisessig. Die Lösungen zeigten gelbgrüne Fluorescenz.

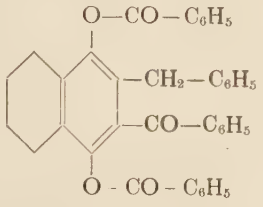
Der gleiche, oben beschriebene Körper vom Schmp. 229°, dessen Konstitution nicht festgestellt wurde, bildete sich auch bei:

Einwirkung von Brom auf 2-Benzyl-3-benzoyl-α-naphtochinon.

1 g Chinon wurde in Tetrachlorkohlenstoff in der Wärme gelöst und dazu 1 g Brom gegeben. Die gelbbraune Lösung wurde unter Rückfluß auf dem Wasserbade 6 Stdn. gekocht, wobei sich die Farbe aufhellte. Nach Beendigung des Versuches wurde die Lösung im offenen Kolben so lange stehen gelassen, bis der Tetrachlorkohlenstoff verdunstet war. Der Rückstand wurde zuerst aus Eisessig, dann aus Xylol umkristallisiert und stellte lange gelbe Nadeln dar, die bei 229° schmolzen. Auch zeigten sie die gleiche Löslichkeit, wie die oben beschriebene Verbindung; die Substanz enthielt kein Brom.

Ausbeute: 0,3 g.

Benzoylierung des 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtohydrochinons.



1 g 2-Benzyl-3-benzoyl-naphtohydrochinon wurde mit der wässrigen Lösung von 2,1 g Natriumhydroxyd versetzt, die rote Lösung mit 3,5 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch verschwand. Es schieden sich dabei gelbe und weiße Kristalle aus. Die gelbe Substanz, ein Oxydationsprodukt des Ausgangskörpers löst sich in Äther, während die weiße darin unlöslich ist. Sie wurde in Eisessig mit Tierkohle aufgekocht, die weißen Kristalle, die das Dibenzoat des Hydrochinons darstellten, wurden nochmals aus Benzol und Alkohol umkristallisiert, wobei lange Stäbchen vom Schmp. 238° erhalten wurden.

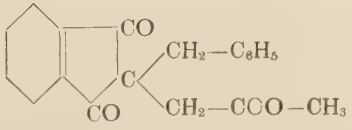
Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge gab eine dunkelrote Lösung, die nach dem Ansäuern einen gelben Niederschlag vom Schmp. 163—165° lieferte.

Der Dibenzoyl-Körper ist löslich in Benzol, Xylol, Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

4,490 mg Subst.: 13,260 mg CO_2; 1,880 mg H_2O
Für $C_{38}H_{26}O_5$ (562,21)

Ber.:	81,1 % C	4,7 % H
Gef.:	80,6 % C	4,7 % H

(2-Benzyl-indandionyl)-essigsäuremethylester.



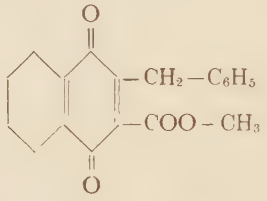
20 g Benzyl-indandion wurden in der Siedehitze in 200 ccm Alkohol gelöst und dazu die alkoholische Lösung von 8,5 g Chlor-

essigsäuremethylester gegeben. Das Gemisch wurde eine Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die rote Farbe hellte auf, während sich Natriumchlorid ausschied. Nach dem Erkalten wurde der gesamte Kolbeninhalt wieder in viel Wasser gegossen und mit Eis gekühlt. Es fielen weiße Kristalle, die aus Ligroin umkristallisiert wurden und den Schmp. 105 –106 aufwiesen.

Die Substanz ist wenig löslich in Ligroin und Petroläther, gut in Alkohol und Chloroform.

Ausbeute: 7 g.

2-Benzyl-3-carbmethoxy-α-naphtochinon.



5 g 2-Benzyl-indandionyl-essigsäuremethylester wurde in 200 ccm siedendem absol. Alkohol gelöst, dazu die Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd gefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Sofort beim Zusammengießen der beiden Lösungen schlug die Farbe nach rotviolett um. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in viel salzsaures Wasser gegossen; es entstand eine gelbe kolloidale Lösung mit rotem Harz. Diese wurde ausgeäthert und eingedampft, der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff verrieben, wodurch Kristallisation eintrat.

Der dunkelrote Körper wurde nach Umkristallisation aus Alkohol braun, nach weiterer Reinigung aus Tetrachlorkohlenstoff wurde er in gelben rhomboedrischen Blättchen vom Schmp. 154° erhalten. Die tiefrote Mutterlauge war verharzt.

Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff. Natronlauge löst sie mit tiefroter, konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

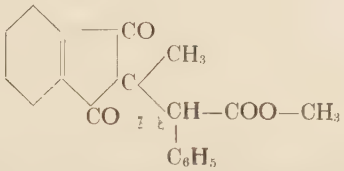
Ausbeute: 1,3 g.

4,859 mg Subst.: 13,255 mg CO_2; 2,360 mg H_2O

Für $C_{19}H_{14}O_4$ (306,11)

Ber.:	74,5 % C	4,6 % H
Gef.:	74,4 % C	5,4 % H

α-(2-Methyl-indandionyl)-phenylessigsäuremethylester.

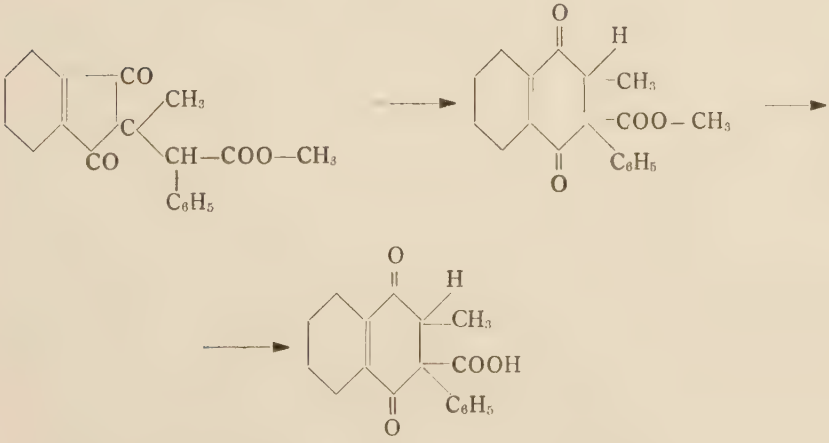


11 g Natrium-2-methyl-indandion wurden in 200 ccm absol. Alkohol in der Hitze gelöst und dazu 10 g α-Phenyl-chloressigsäuremethylester, ebenfalls in alkoholischer Lösung, gegeben und 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung schied sich Natriumchlorid ab. Das Reaktionsgemisch wurde in viel Wasser gegossen. Bei Eiskühlung fielen weiße Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Alkohol bei 117° schmolzen.

Der Körper löst sich mäßig in Alkohol und leicht in Aceton.

Ausbeute: 12 g.

Umlagerung von α-(2-Methyl-indandionyl)-phenylessigsäure-methylester.



1 g des Ausgangsesters wurde in 50 ccm siedendem absol. Alkohol gelöst, dazu die Lösung von 0,2 g Natriumhydroxyd in Alkohol gefügt und 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde erst gelb, dann braunrot. Nach dem Erkalten wurde sie in viel salzsaures Wasser gegossen. Es schied sich ein

Öl ab, das zu einer rosa Masse erstarrte. Aus Alkohol umkristallisiert, wurde die Substanz weiß; nach wiederholter Reinigung mit Tierkohle zeigten die weißen Kristalle den Schmp. 144°. Die Substanz ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich; in Alkalien schwer löslich, beim Kochen tritt Gelbfärbung ein.

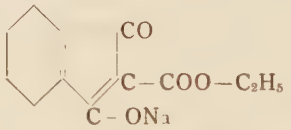
Ausbeute: 0,2 g.

4,970 mg Subst.: 13,370 mg CO_2; 2,120 mg H_2O
Für $C_{18}H_{14}O_4$ (294,11)

Ber.:	73,4 % C	4,7 % H
Gef.:	73,4 % C	4,8 % H

Den Analysenwerten nach, ist der Ester zur Carbonsäure verseift worden.

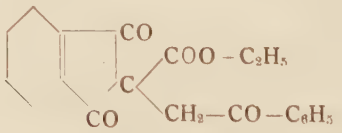
Natrium - indandion-2-carbonsäureäthylester.



22 g Phtalsäurediäthylester wurden mit 7 g Natriumdraht versetzt, während allmählich 9 g Essigsäureäthylester zugegeben wurde. Das Gemisch wurde unter Rückfluß im Ölbade auf 110—120° erwärmt. Die gelbe Reaktionsmasse wurde unter Äther zerrieben und anschließend erwärmt. Das ungelöste Natriumsalz wurde abgetrennt und aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 21 g.

2-Carbäthoxy-2-phenacyl-indandion.



Die alkoholische Suspension von 20 g Natrium-2-carbäthoxy-indandion wurde mit der Lösung von 19 g ω-Bromacetophenon in 100 ccm heißem Alkohol versetzt. Während des Kochens unter Rückfluß auf dem Wasserbade schlug die gelbe Farbe der Lösung nach rot um. Diese Farbe stammt von dem als Nebenprodukt entstandenen Bindon. Nach 3 stdg. Kochen wurde das heiße Reak-

tionsgemisch filtriert und so die Lösung von der Hauptmenge des unveränderten Ausgangsproduktes getrennt. Das Filtrat wurde in viel Wasser gegossen, wobei unter gleichzeitiger Kühlung mit Eis Kristallisation erfolgte. Die ersten Fraktionen enthielten hauptsächlich das gelbe Ausgangsmaterial. Nach Einengen der Lösung kristallisierte schließlich eine weiße Substanz, die in Alkohol gereinigt, den Schmp. 136° zeigte. Sie löste sich gut in den üblichen organischen Solventien. In konz. Schwefelsäure löste sich der Körper nur in der Wärme mit orangegelber Farbe.

Ausbeute: 3 g.

4,830 mg Subst.: 11,965 mg CO_2; 2,040 mg H_2O
Rest 0,264 mg
Für $C_{20}H_{16}O_5$ (336,13)

Ber.:	71,3 % C	4,8 % H
Gef.:	67,6 % C	4,7 % H

Die schlechten Analysenwerte sind auf unvollständige Reinigung zurückzuführen. Eine Berechnung unter Vernachlässigung des Unverbrennlichen ergab folgende Werte:

Ber.:	71,3 % C	4,8 % H
Gef.:	71,4 % C	4,9 % H

Umlagerung von 2-Carbäthoxy-2-phenacyl-indandion.

1 g obiger Verbindung wurde in 30 ccm absol. Alkohol heiß gelöst und die Lösung von 0,2 g Natrium in 20 ccm Alkohol hinzugefügt. Das Gemisch wurde eine Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde im Moment des Zusammengießens weinrot, später schied sich ein schwer lösliches gelbrotes Pulver ab. Nach dem Erkalten wurde die rote Lösung vom festen Pulver abgetrennt und für sich angesäuert.

1. Sie wurde in viel angesäuertes Wasser gegossen, wobei ein gelbbrauner, flockiger, mit Harzen verunreinigter Niederschlag fiel. Seine Reinigung und Indentifizierung konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

2. Das gelbrote Pulver, ein Gemisch der Natriumsalze, löste sich teilweise in Wasser, wobei eine prachtvoll glänzende, rot kristallisierende Substanz ungelöst zurückblieb.

3. Die schönen roten, in Wasser schwer löslichen Kristalle wurden in Wasser suspendiert und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Es schieden sich orangegelbe Kristalle ab, die aus Eisessig umkristallisiert, schöne lange Nadeln lieferten, die im

Schmelzpunktsrohr über 170° zinnoberrot wurden und sublimierten. Schmp. 238—42°.

Ausbeute: 0,2 g.

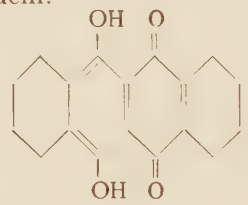
Die Kristalle sind löslich in Eisessig mit gelber Farbe, in Aceton mit rosa Farbe, schwer in Alkohol. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung schlägt die Farbe von gelb nach rosa um, bei weiterer Wasserzugabe fällt eine rote Substanz. Die alkoholisch-alkalische Lösung ist rot, nach Aufkochen und Ansäuern fällt die Substanz unverändert aus. In kalter Sodalösung löst sie sich mit rosa Farbe. In konz. Schwefelsäure wird sie unverändert mit kirschroter Farbe gelöst, desgleichen in rauchender Schwefelsäure.

4,864 mg Subst.: 13,225 mg CO_2; 1,490 mg H_2O

Für $C_{18}H_{10}O_4$ (290,08)

Ber.:	74,5 % C	3,5 % H
Gef.:	74,2 % C	3,4 % H

Nach den Analysendaten könnte es sich um 9,10-Dioxy-naphtacen-chinon handeln:



Reduzierende Acetylierung des vermutlichen 9,10-Dioxy-naphtacen-chinons.

0,1 g obigen Chinons wurde mit 20 g Essigsäureanhydrid, 3 g Natriumacetat und 5 g Zinkstaub 30 Minuten unter Rückfluß auf freier Flamme gekocht. Die rotgelbe Lösung hellte sich auf und wurde schließlich farblos. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser gegossen, stehen gelassen und nach einigen Stdn. abgenutscht. Zur Trennung vom Zinkstaub wurden die weißen Kristalle mit Äther herausgelöst. Die ätherische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gekocht.

Die umkristallisierte Substanz stellte schöne weiße Nadeln vom Schmp. 195° dar.

Die so erhaltene Acetylverbindung ist – im Gegensatz zum Ausgangsprodukt – in kalter Sodalösung unlöslich. Beim Kochen

mit wässriger Natronlauge wurde die Farbe der Lösung zuerst gelb, dann kirschrot, wobei Benzaldehydgeruch auftrat. Beim Ansäuern verschwand die rote Farbe und wurde gelb.

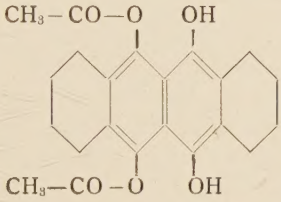
Äther und Alkohol lösen den Körper gut.

4,702 mg Subst.: 12,105 mg CO_2; 1,780 mg H_2O

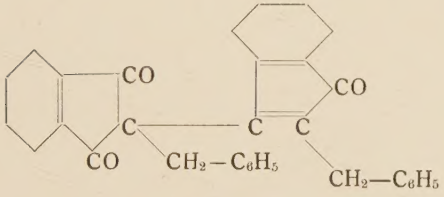
Für $C_{22}H_{16}O_6$ (376,13)

Ber.:	70,2 % C	4,3 % H
Gef.:	70,4 % C	4,2 % H

Die Analysenergebnisse stimmen auf ein 9,10 - Diacetat des 11,12 - Dioxy - naphtacens:



2,2'-Dibenzyl-isobindon.



Es wurden 20 g Natrium-benzyl-indandion mit 8,5 g Chlorkohlensäureester in wenig Alkohol gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde in viel Wasser gegossen, dabei fielen gelbe Kristalle. — Die Mutterlauge wurde eingedampft und mit Äther aufgenommen, blieb aber trotzdem als zähe, gelbe amorphe Masse zurück. Sie wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln verrieben, konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden. — Die erhaltenen Kristalle wurden aus Amylalkohol umkristallisiert und bildeten schöne gelbe Nadeln vom Schmp. 200°.

Ausbeute: 2 g.

Die Substanz ist gut löslich in Amylalkohol, Benzol, schlecht dagegen in Alkohol.

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Natronlauge oder Alkoholat entstand eine im ersten Moment grüne, dann tief blaue Färbung, die beim längeren Stehen in rot überging, oder schneller beim kurzen Aufkochen der blauen Lösung.

0,1010 g Subst.: 0,3121 g CO_2; 0,0468 g H_2O
Für Dibenzyl-isobindon $C_{32}H_{22}O_3$ (M = 454,18)

Ber.:	84,5 % C	5,0 % H
Gef.:	84,4 % C	5,1 % H

Lebenslauf.

Ich, Gabriella Singer, wurde am 22. Februar 1910 in Hódmezövásárhely (Ungarn) als Tochter des Kaufmanns Andor Singer und seiner Ehefrau Ibolya, geb. Kemény, geboren. Ich besuchte das Gymnasium „Veres Pálné“ zu Budapest, das ich im Juni 1928 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Wintersemester 1928/29 bis zum Sommersemester 1930/31 war ich an der „Budapester königl. ungar. Pázmány Péter wissenschaftl. Universität“ immatrikuliert, wo ich Chemie studierte. Vom Wintersemester 1931/32 ab setzte ich meine Studien an der Friedrich - Wilhelms - Universität zu Berlin fort. Im Mai 1934 erhielt ich das Verbandszeugnis. Die meisten der Vorlesungen und Übungen absolvierte ich an der Technischen Hochschule Berlin; hier fertigte ich auch meine Doktorarbeit an.